

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **10-310428**

(43)Date of publication of application : **24.11.1998**

(51)Int.Cl.

C01G 23/00
// H01M 4/58

(21)Application number : **09-136165**

(71)Applicant : **ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD**

(22)Date of filing : **08.05.1997**

(72)Inventor : **FUKITA TOKUO**
YABE HIROSHI

(54) **LITHIUM TITANATE HYDRATE AND PRODUCTION OF LITHIUM TITANATE**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To arbitrarily control the size of lithium titanate particles and to obtain lithium titanate having the optimum size in accordance with various uses.

SOLUTION: A titanium compd. is allowed to react with an ammonium compd. in water and the resultant titanic acid compd. is allowed to react with a lithium compd. in water to form lithium titanate hydrate seeds. In the presence of the seeds a titanic acid compd. or a titanium compd. is allowed to react with a lithium compd. in water to obtain the objective lithium titanate hydrate by the grain growth of the seeds. The objective lithium titanate is produced by dehydrating the lithium titanate hydrate by heating.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-310428

(43) 公開日 平成10年(1998)11月24日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 1 G 23/00

C 0 1 G 23/00

B

// H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平9-136165

(22) 出願日 平成9年(1997)5月8日

(71) 出願人 000000354

石原産業株式会社

大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号

(72) 発明者 吹田 徳雄

三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社四日市事業所内

(72) 発明者 矢部 博

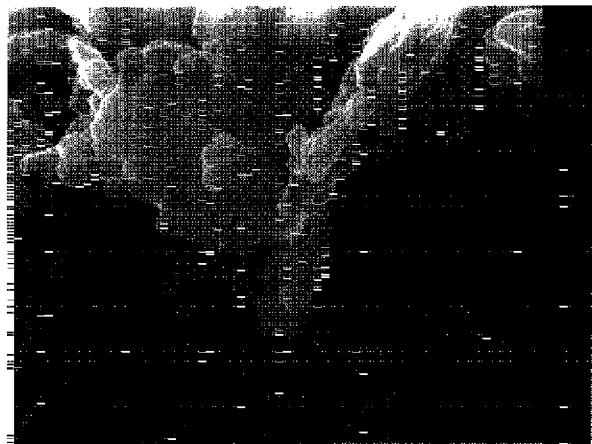
三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社四日市事業所内

(54) 【発明の名称】 チタン酸リチウム水和物およびチタン酸リチウムの製造方法

(57) 【要約】

【課題】チタン酸リチウムの粒子の大きさを任意に制御することができ、種々の用途に応じて最適な大きさを有するチタン酸リチウムを提供する。

【解決手段】チタン化合物とアンモニウム化合物とを水中で反応させてチタン酸化合物を得る第一の工程、得られたチタン酸化合物とリチウム化合物とを水中で反応させてチタン酸リチウム水和物シードを得る第二の工程、該チタン酸リチウム水和物シードの存在下、チタン酸化合物またはチタン化合物とリチウム化合物とを水中で反応させて該チタン酸リチウム水和物シードを粒子成長させたチタン酸リチウム水和物を得る第三の工程、得られたチタン酸リチウム水和物を加熱脱水する第四の工程からなるチタン酸リチウムの製造方法である。



図面代用写真

【特許請求の範囲】

【請求項1】チタン化合物とアンモニウム化合物とを水中で反応させてチタン酸化合物を得る第一の工程、得られたチタン酸化合物とリチウム化合物とを水中で反応させてチタン酸リチウム水和物シードを得る第二の工程、該チタン酸リチウム水和物シードの存在下、チタン酸化合物またはチタン化合物とリチウム化合物とを水中で反応させて該チタン酸リチウム水和物シードを粒子成長させる第三の工程からなることを特徴とするチタン酸リチウム水和物の製造方法。

【請求項2】第二の工程において、チタン酸化合物とリチウム化合物とを水中で水熱処理してチタン酸リチウム水和物シードを得ることを特徴とする請求項1に記載のチタン酸リチウム水和物の製造方法。

【請求項3】第三の工程において、チタン酸リチウム水和物シードの存在下、チタン酸化合物またはチタン化合物とリチウム化合物とを水中で水熱処理して該チタン酸リチウム水和物シードを粒子成長させることを特徴とする請求項1に記載のチタン酸リチウム水和物の製造方法。

【請求項4】水熱処理をアンモニウム化合物の存在下で行うことを特徴とする請求項2または3に記載のチタン酸リチウム水和物の製造方法。

【請求項5】請求項1に記載の第一の工程～第三の工程を経て得られたチタン酸リチウム水和物を加熱脱水する第四の工程からなることを特徴とするチタン酸リチウムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、チタン酸リチウムの前駆体などとして有用な化合物であるチタン酸リチウム水和物の製造方法に関する。また、本発明は、リチウム電池の電極材料などに有用な化合物であるチタン酸リチウムの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウム電池用電極として有用なチタン酸リチウムは、一般式 $\text{Li}_x \text{Ti}_y \text{O}_4$ で表される化合物であり、代表的化合物としては $\text{Li}_{2.67} \text{Ti}_{1.33} \text{O}_4$ 、 $\text{LiTi}_2 \text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.33} \text{Ti}_{1.67} \text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.14} \text{Ti}_{1.71} \text{O}_4$ などがある。このチタン酸リチウムを得るには、酸化チタン粉末とリチウム化合物粉末との混合物を700～1600℃の温度で熱処理する方法が用いられている（特開平6-275263号を参照）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】前記の従来技術の方法で得られるチタン酸リチウムは、粒子間の焼結が不均一に起こった焼結体であるため、粒子の大きさや形状が制御できないという問題がある。さらには、チタン酸リチウムを得る反応が酸化チタン粉末とリチウム化合物粉末との固固反応であるため、高温での熱処理を行っても反

応性が悪く、原料粉末が多く残存するという問題もある。一方、酸化チタンとリチウム化合物との混合物を700℃以下の低い温度で熱処理しても、反応が進まずチタン酸リチウムを得られないという問題があった。そこで、本発明者らは、粒子の大きさや形状が制御されたチタン酸リチウム水和物を出発物質とする方法を開発し、特許出願した（特願平9-82323号、特願平9-82324号）。これらの方法によって、粒子の大きさや形状が制御されたチタン酸リチウムが得られた。しかしながら、得られたチタン酸リチウムの粒子はやや小さいものが多く、粒子のより大きなチタン酸リチウムが望まれる場合がある。例えば、チタン酸リチウムを塗料にして用いる場合は易分散性の観点から、また、ブリケットとして用いる場合は高充填性の観点から粒子のより大きなものがよい。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記のチタン酸リチウム水和物をより大きな粒子とするために種々検討した結果、チタン化合物とアンモニウム化合物とを水中で反応させてチタン酸化合物を得、次いで、得られたチタン酸化合物とリチウム化合物とを水中で反応させてチタン酸リチウム水和物シードを得、次いで、得られたチタン酸リチウム水和物シードの存在下、チタン酸化合物またはチタン化合物とリチウム化合物とを水中で反応させてチタン酸リチウム水和物シードを粒子成長させると、所望の大きさのチタン酸リチウム水和物が得られること、しかも、チタン酸リチウム水和物シードの粒子成長の程度を制御することにより、得られるチタン酸リチウム水和物の粒子の大きさを任意に制御することができること、さらに、このチタン酸リチウム水和物を加熱脱水すると所望の大きさのチタン酸リチウム粒子が得られることなどを見出し、その後さらに検討して、本発明を完成した。

【0005】すなわち、本発明は、その大きさを任意に制御することができるチタン酸リチウム水和物の製造方法を提供することにある。また、本発明は、その大きさを任意に制御することができるチタン酸リチウムの製造方法を提供することにある。

【0006】チタン酸リチウム水和物とは、一般式 $\text{Li}_x \text{Ti}_y \text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ で表される物質であって、一般式中のX、Yの値は、X/Yの値で表して0.5～2の範囲が好ましい組成物となる値である。本発明においては前記一般式のチタン酸リチウム水和物の単一相のほか、チタン酸リチウム水和物と酸化チタンとの混合状態であってもよく、さらには、水素やアンモニアなどの不純物を少量含んでいてもよい。好ましいチタン酸リチウム水和物は微粒子状に大きさが制御されたものである。その粒子径（最長径）は適宜設計することができるが、リチウム電池の電極材料などに用いる際の特性に優れたチタン酸リチウムを得られることから、0.1～50μm

mが好ましい範囲であり、 $0.2 \sim 30 \mu\text{m}$ がより好ましい範囲である。また、チタン酸リチウム水和物の比表面積は $1 \sim 300 \text{m}^2/\text{g}$ の範囲が好ましく、より好ましくは $5 \sim 300 \text{m}^2/\text{g}$ の範囲であり、もっとも好ましくは $10 \sim 300 \text{m}^2/\text{g}$ の範囲である。さらに、チタン酸リチウム水和物は、結晶性に優れたものが好ましく、これはX線回折により確認することができる。

【0007】また、チタン酸リチウム水和物の粒子形状は、薄片状あるいは板状に制御されているものが好ましい。薄片状あるいは板状の粒子形状を有するチタン酸リチウム水和物粒子を出発原料とすると、同じような薄片状あるいは板状の粒子形状を有し、その大きさに対して比表面積の大きいチタン酸リチウムが得られる。このものはリチウムイオンのドーブ、脱ドーブをすみやかに行うことができるなど、リチウム電池の電極材料などに用いる際の特性に優れており特に好ましい。この薄片状あるいは板状の形状には、鱗片状、雲母状、薄膜状、厚膜状といわれる形状を包含し、このような粒子形状は電子顕微鏡観察により確認することができる。

【0008】チタン酸リチウムとは、一般式 $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_4$ で表される物質であって、一般式中のX、Yの値は、 X/Y の値で表して $0.5 \sim 2$ の範囲が好ましい組成物となる値である。本発明においては前記一般式のチタン酸リチウムの単一相のほか、チタン酸リチウムと酸化チタンとの混合物であってもよい。好ましいチタン酸リチウムは微粒子状に大きさが制御されたものである。その粒子径（最長径）は適宜設計することができるが、リチウム電池の電極材料などに用いる際の特性に優れたチタン酸リチウムを得られることから、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましい範囲であり、 $0.2 \sim 30 \mu\text{m}$ がより好ましい範囲である。また、チタン酸リチウムの比表面積は $1 \sim 300 \text{m}^2/\text{g}$ の範囲が好ましく、より好ましくは $5 \sim 300 \text{m}^2/\text{g}$ の範囲であり、もっとも好ましくは $10 \sim 300 \text{m}^2/\text{g}$ の範囲である。

【0009】また、チタン酸リチウムの粒子形状は、薄片状あるいは板状に制御されているものが好ましく、その大きさに対して比表面積の大きいものが得られる。このものはリチウムイオンのドーブ、脱ドーブをすみやかに行うことができるなど、リチウム電池の電極材料などに用いる際の特性に優れており特に好ましい。この薄片状あるいは板状の形状には、鱗片状、雲母状、薄膜状、厚膜状といわれる形状を包含し、このような粒子形状は電子顕微鏡観察により確認することができる。また、チタン酸リチウム粒子の内部に空隙が存在すると、比表面積が上がり、その結果より多くのリチウムなどの物質やイオンを捕捉することができ、リチウム電池用電極などの特性に優れたものとなるため、好ましい。この空隙の存在は、空隙量を測定することにより確認することができる。空隙量が 0.005ml/g 以上であれば粒子内に空隙を有すると認めることができる。リチウム電池の電

極材料などに用いる際の特性に優れていることから、空隙量は $0.01 \sim 1.5 \text{ml/g}$ の範囲が好ましく、より好ましくは $0.01 \sim 0.7 \text{ml/g}$ である。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明はチタン酸リチウム水和物の製造方法であって、チタン化合物とアンモニウム化合物とを水中で反応させてチタン酸化合物を得る第一の工程、該チタン酸化合物とリチウム化合物とを水中で反応させてチタン酸リチウム水和物シードを得る第二の工程、該チタン酸リチウム水和物シードの存在下、チタン酸化合物またはチタン化合物とリチウム化合物とを水中で反応させて該チタン酸リチウム水和物シードを粒子成長させる第三の工程からなることを特徴とする。まず、前記第一の工程はチタン酸の化合物を得る工程であって、それに用いるチタン化合物としては、硫酸チタン、硫酸チタニル、塩化チタンなどの無機チタン化合物やチタンアルコキシドなどの有機チタン化合物を用いることができ、特に、チタン酸リチウム内の不純物残量を少なくできる塩化チタンが好ましい。また、アンモニウム化合物としては、アンモニア水、炭酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウムなどを用いることができる。このアンモニウム化合物に代えて、ナトリウム化合物、カリウム化合物などのアルカリ金属化合物を用いると、得られるチタン酸化合物内にナトリウムやカリウムの元素が残留し、その後のチタン酸リチウムを得る熱処理の際に粒子間の焼結を引き起こし、粒子の大きさや形状を不均一にしやすいため好ましくない。前記のチタン化合物とアンモニウム化合物とを水中で混合することにより反応が進み、オルトチタン酸(H_4TiO_4)またはその水素イオンがアンモニウムイオンに置換された $\text{H}_{4-n}(\text{NH}_4)_n\text{TiO}_4$ で表される化合物であるチタン酸化合物が得られる。この反応温度を $0 \sim 50^\circ\text{C}$ の範囲に設定して行くと微粒子状のチタン酸化合物が得られるため好ましく、より好ましい温度範囲は $5 \sim 40^\circ\text{C}$ であり、もっとも好ましい温度範囲は $10 \sim 30^\circ\text{C}$ である。 $\text{H}_{4-n}(\text{NH}_4)_n\text{TiO}_4$ のアンモニウムイオンの置換量は、反応の際のアンモニウムイオン濃度、遊離水酸基濃度、水素イオン濃度や反応温度などの条件を調整することにより任意に変えられる。

【0011】このようにして得られたチタン酸化合物を、必要に応じて、汙過したり、洗浄したり、酸洗浄したり、あるいは乾燥したりしてもよい。

【0012】次の第二の工程は、前記第一の工程で得られたチタン酸化合物を用いてチタン酸リチウム水和物シードを得る工程であって、該チタン酸化合物とリチウム化合物とを水中で反応させる工程である。前記のリチウム化合物としては、水酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸リチウムなどの水可溶性リチウム化合物を用いることができる。このリチウム化合物とチタン酸化合物とを水中で混合することにより反応が進む。こ

の反応の温度を50℃以上にすると、結晶性の優れたチタン酸リチウム水和物シードが得られるため好ましい。より好ましい温度範囲は100℃以上であり、さらに好ましい温度範囲は100～250℃であり、もっとも好ましい温度範囲は130～200℃である。100℃以上の温度で反応を行う場合には、リチウム化合物とチタン酸化合物とをオートクレーブに入れ、飽和蒸気圧下または加圧下で水熱処理するのが好ましい。この水熱処理をアンモニウム化合物の存在下で行うと、より低い水熱処理温度でも結晶性のよい形状の整ったチタン酸リチウム水和物シードが得られるため、より好ましい。水熱処理の際に存在させるアンモニウム化合物としては、アンモニア水、アンモニアガス、炭酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウムなどを用いることができる。存在させるアンモニウム化合物の量は0.01～5モル/l程度であり、好ましくは0.1～3モル/lである。このような水熱処理により、薄片状あるいは板状の粒子形状を有するチタン酸リチウム水和物シードを得ることができる。

【0013】このようにして得られたチタン酸リチウム水和物シードを、必要に応じて汙過したり、洗浄したり、乾燥したりしてもよい。乾燥の温度は、チタン酸リチウム水和物シードが結晶水を放出する温度以下の温度であれば適宜設定することができ、30～200℃程度の温度が適当である。

【0014】次の第三の工程は、前記第二の工程で得られたチタン酸リチウム水和物シードの存在下、チタン酸化合物またはチタン化合物とリチウム化合物とを水中で反応させて該チタン酸リチウム水和物シードを粒子成長させる工程である。この工程に用いるチタン酸化合物としては、前記第一の工程の方法で得られるチタン酸化合物を用いることができ、また、チタン化合物としては、前記した無機チタン化合物や有機チタン化合物を用いることができる。一方、リチウム化合物としては前記の水可溶性リチウム化合物を用いることができる。これらのチタン酸化合物またはチタン化合物とリチウム化合物とを、前記第二の工程で得られたチタン酸リチウム水和物シードの存在下で、反応させることにより、該チタン酸リチウム水和物シードを粒子成長させたチタン酸リチウム水和物が得られる。チタン酸化合物またはチタン化合物とリチウム化合物の添加量は、目標とする粒子径に応じて適宜設定することができるが、チタン酸リチウム水和物シードの成長倍率（チタン酸リチウム水和物シードの重量に対して生成するチタン酸リチウム水和物の重量の比）で表して、1.1～50になる程度のチタン酸化合物またはチタン化合物とリチウム化合物を添加する。チタン酸化合物またはチタン化合物とリチウム化合物の添加量が前記範囲より少ないとチタン酸リチウム水和物シードの粒子成長がほとんど見られないため好ましくなく、また、添加量が前記範囲より多いとかえって別相に

微細粒子が析出しやすく、得られたチタン酸リチウム水和物粒子の粒度分布が悪くなりやすいため好ましくない。この成長反応の温度を50℃以上にすると、粒子成長しやすく、しかも、結晶性の優れたチタン酸リチウム水和物が得られるため好ましい。より好ましい温度範囲は100℃以上であり、さらに好ましい温度範囲は100～250℃であり、もっとも好ましい温度範囲は130～200℃である。100℃以上の温度で反応を行う場合には、チタン酸リチウム水和物シードとリチウム化合物とチタン酸化合物またはチタン化合物とをオートクレーブに入れ、飽和蒸気圧下または加圧下で水熱処理するのが好ましい。この水熱処理をアンモニウム化合物の存在下で行うと、より低い水熱処理温度でも結晶性のよい形状の整った、しかも、粒子成長したチタン酸リチウム水和物が得られるため、より好ましい。水熱処理の際に存在させるアンモニウム化合物としては、アンモニア水、アンモニアガス、炭酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウムなどを用いることができる。存在させるアンモニウム化合物の量は0.01～5モル/l程度であり、好ましくは0.1～3モル/lである。このような水熱処理により、所望の大きさを有し、薄片状あるいは板状の粒子形状を有するチタン酸リチウム水和物を得ることができる。

【0015】このようにして得られたチタン酸リチウム水和物を汉過し、必要に応じて洗浄したり、乾燥したりしてもよい。乾燥の温度は、チタン酸リチウム水和物が結晶水を放出する温度以下の温度であれば適宜設定することができ、30～200℃程度の温度が適当である。

【0016】次に、本発明はチタン酸リチウムの製造方法であって、チタン化合物とアンモニウム化合物とを水中で反応させてチタン酸化合物を得る第一の工程、該チタン酸化合物とリチウム化合物とを水中で反応させてチタン酸リチウム水和物シードを得る第二の工程、該チタン酸リチウム水和物シードの存在下、チタン酸化合物またはチタン化合物とリチウム化合物とを水中で反応させて該チタン酸リチウム水和物シードを粒子成長させたチタン酸リチウム水和物を得る第三の工程、得られたチタン酸リチウム水和物を加熱脱水する第四の工程からなることを特徴とする。これらの第一の工程～第四の工程のうち、第一の工程～第三の工程はそれぞれ前述したとおりである。次の第四の工程は、前記第三の工程で得られたチタン酸リチウム水和物を加熱脱水してチタン酸リチウムを得る工程である。加熱脱水の温度は適宜設定でき、チタン酸リチウム水和物が結晶水を放出する温度以上の温度から、粒子間の焼結が起こるまでの温度であり、チタン酸リチウム水和物の組成や結晶水の量などで異なる場合があると考えられるが、概ね200～1300℃程度である。加熱脱水の好ましい温度は、チタン酸リチウム水和物が結晶水を放出する温度以上の温度から、得られるチタン酸リチウムの空隙が消失する温度以

下の温度までであり、概ね200～800℃程度であり、さらに、空隙が多いチタン酸リチウムを得るうえでは、250～750℃の範囲がより好ましく、350～700℃の範囲がもっとも好ましい。なお、前記の加熱脱水を、概ね800～1300℃程度で行うと緻密なチタン酸リチウムが得られる。このようにチタン酸リチウム水和物を加熱脱水するとチタン酸リチウムが得られる。

【0017】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0018】実施例1

(1) チタン酸化合物の合成

514ツ口フラスコに、28重量%のアンモニア水溶液911mlと純水1339mlとを入れ、攪拌下、溶液の温度が10～15℃になるように氷冷しながら、1.25モル/lの四塩化チタン水溶液2250mlを2時間かけて加え、その後、1時間熟成して沈殿物を得た。次いで、沈殿物を濾過し、洗浄して、チタン酸化合物を得た。

【0019】(2) チタン酸リチウム水和物シードの合成

前記(1)で得られたチタン酸化合物をリパルプしてTiO₂濃度72.1g/lのスラリーを得た。このスラリー1.165lと純水277mlを514ツ口フラスコに仕込み、スラリーの温度が10～15℃になるように氷冷しながら、3.019モル/lの水酸化リチウム水溶液359.5mlを1時間かけて加え、その後、1時間熟成した。添加したリチウム化合物は、Li/Tiモル比が0.975であった。次いで、8.97Nのアンモニア水溶液267.6mlと純水350.9mlを加えて1時間攪拌し、次に、このようにして得られたスラリーをオートクレーブに仕込み、170℃の温度で4時間水熱処理してチタン酸リチウム水和物シードのスラリーを得た。次いで、前記のチタン酸リチウム水和物シードスラリーの一部を濾過した後、洗浄せずに50℃の温度で乾燥して、チタン酸リチウム水和物シード(試料A)を得た。

【0020】このようにして得られた試料Aの物性を調べた。その結果、このチタン酸リチウム水和物シードは、電子顕微鏡観察により、長径が0.3μm、短径が0.25μm、厚さ20nm程度の極薄い板状形状を有する微粒子であった。比表面積は135.9m²/gであり、空隙量は0.353ml/gであった。なお、空隙量の測定には、日本ベル社製、ベルソープ-28を用いた。また、X線回折の回折パターンから、結晶性に優れていることがわかった。さらに、化学分析によると、その成分割合は、Ti50.7重量%、Li6.24重量%、NH₄<0.01重量%、Cl<0.005重量%であり、その組成は熱処理による減量からLi_{1.33}Ti

i_{1.67}O₄・H₂Oであると推定される。

【0021】(3) チタン酸リチウム水和物の合成
前記(1)で得られたチタン酸化合物をリパルプして、TiO₂濃度72.1g/lのスラリーを得た。このチタン酸化合物スラリー2.136lと純水507.8mlを514ツ口フラスコに仕込み、スラリーの温度が10～15℃になるように氷冷しながら、3.019モル/lの水酸化リチウム水溶液359.5mlを1時間かけて加え、その後、1時間攪拌し熟成した。次に、前記(2)で得られたチタン酸リチウム水和物シードのスラリー440mlと8.97Nのアンモニア水溶液490.6mlと純水643.3mlとを前記のチタン酸化合物スラリーに加え1時間攪拌した後、オートクレーブに仕込み、170℃の温度で4時間水熱処理した。次いで、水熱処理後のスラリーを濾過した後、50℃の温度で乾燥して、本発明のチタン酸リチウム水和物(試料B)を得た。なお、成長倍率は10であった。

【0022】このようにして得られた試料Bの物性を調べた。その結果、このチタン酸リチウム水和物は、電子顕微鏡観察により、長径が0.9μm、短径が0.6μm、厚さ20nm程度の極薄い板状形状を有していることがわかった。これを前記試料Aのチタン酸リチウム水和物シードと比べると明らかに粒子が成長していることがわかった。比表面積は97.1m²/gであり、空隙量は0.281ml/gであった。なお、空隙量の測定には、日本ベル社製、ベルソープ-28を用いた。また、X線回折の回折パターンから、結晶性に優れていることがわかった。さらに、化学分析によると、その成分割合は、Ti50.8重量%、Li6.15重量%、NH₄0.05重量%、Cl<0.005重量%であり、X線回折からLi_{1.33}Ti_{1.67}O₄・H₂Oの存在が確認された。

【0023】(4) チタン酸リチウムの合成

前記(3)で得られたチタン酸リチウム水和物(試料B)を瑪瑙乳鉢で粉碎した後、粉碎物15gをアルミナ坩堝に計り取り、550、575、600、625℃の温度に各々設定した電気炉に入れ、2時間大気中で加熱脱水して、本発明のチタン酸リチウム(試料C～F)を得た。

【0024】比較例1

実施例1の(2)で得られたチタン酸リチウム水和物シード(試料A)を瑪瑙乳鉢で粉碎した後、粉碎物15gをアルミナ坩堝に計り取り、550、575、600、625℃の温度に各々設定した電気炉に入れ、2時間大気中で加熱脱水して、チタン酸リチウム(試料G～J)を得た。

【0025】このようにして得られた試料C～Jの物性を調べた。その結果、本発明のチタン酸リチウム(試料C～F)は、電子顕微鏡観察により、長径が0.9μm、短径が0.6μm、厚さ20nm程度の極薄い板状

形状を有する微粒子であり、他方、比較例の試料（G～J）は長径が $0.3\mu\text{m}$ 、短径が $0.25\mu\text{m}$ 、厚さ 20nm 程度の極薄い板状形状を有する微粒子であって、本発明のチタン酸リチウム（試料C～F）は、比較例の試料（G～J）に比べて明らかに大きいことがわかった。次に、BET方式による比表面積の測定結果と窒素吸着による空隙量の測定結果を表1に示す。なお、空隙量の測定には、日本ベル社製、ベルソープー28を用いた。この結果から、本発明のチタン酸リチウム（試料C～F）は、同じ温度で加熱脱水した比較例の試料（G～J）のそれぞれと比べて、比表面積が大きく、また、空隙量が大きいことがわかった。また、X線回折の回折パターンから、試料C～Jはいずれも $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ であることがわかった。これらのことから、本発明のチタン酸リチウムは粒子が大きい粉体として取り扱いやすく、また、比表面積、空隙量が大きいためその表面が関与する特性、例えば、リチウム電池の電極特性などに優れていると期待される。

【0026】

【表1】

試料	加熱脱水温度 ($^{\circ}\text{C}$)	比表面積 (m^2/g)	空隙量 (ml/g)
C	550	55.2	0.233
D	575	41.6	0.180
E	600	31.1	0.173
F	625	22.5	0.153
G	550	54.8	0.221
H	575	36.9	0.163
I	600	23.9	0.105
J	625	13.8	0.066

【0027】

【発明の効果】本発明は、チタン化合物とアンモニウム化合物とを水中で反応させてチタン酸化合物を得る第一の工程、得られたチタン酸化合物とリチウム化合物とを水中で反応させてチタン酸リチウム水和物シードを得る第二の工程、該チタン酸リチウム水和物シードの存在下、チタン酸化合物またはチタン化合物とリチウム化合

物とを水中で反応させて該チタン酸リチウム水和物シードを粒子成長させる第三の工程からなることを特徴とするチタン酸リチウム水和物の製造方法であって、チタン酸リチウム水和物シードの粒子成長の程度を制御することにより、チタン酸リチウム水和物の粒子の大きさを任意に制御することができ、種々の用途に応じて最適な大きさを有するチタン酸リチウム水和物を提供することができる。このようにして得られたチタン酸リチウム水和物は、例えば、紫外線吸収材、チタン酸リチウムの前駆体などに有用である。

【0028】また、本発明は、チタン化合物とアンモニウム化合物とを水中で反応させてチタン酸化合物を得る第一の工程、得られたチタン酸化合物とリチウム化合物とを水中で反応させてチタン酸リチウム水和物シードを得る第二の工程、該チタン酸リチウム水和物シードの存在下、チタン酸化合物またはチタン化合物とリチウム化合物とを水中で反応させて該チタン酸リチウム水和物シードを粒子成長させたチタン酸リチウム水和物を得る第三の工程、得られたチタン酸リチウム水和物を加熱脱水する第四の工程からなることを特徴とするチタン酸リチウムの製造方法であって、チタン酸リチウム水和物シードの粒子成長の程度を制御することにより、チタン酸リチウムの粒子の大きさを任意に制御することができ、種々の用途に応じて最適な大きさを有するチタン酸リチウムを提供することができる。このようにして得られたチタン酸リチウムは、例えば、紫外線吸収材、リチウム電池用電極などに有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られたチタン酸リチウム水和物シード（試料A）の粒子形状を示す電子顕微鏡写真である。

【図2】実施例1で得られたチタン酸リチウム水和物シード（試料A）のX線回折図形である。

【図3】実施例1で得られたチタン酸リチウム水和物（試料B）の粒子形状を示す電子顕微鏡写真である。

【図4】実施例1で得られたチタン酸リチウム水和物（試料B）のX線回折図形である。

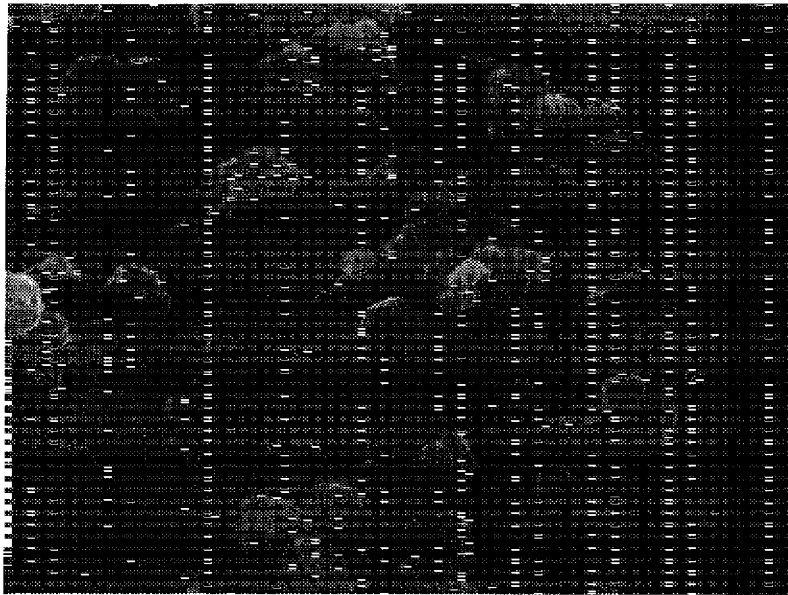
【図5】実施例1で得られたチタン酸リチウム（試料E）の粒子形状を示す電子顕微鏡写真である。

【図6】実施例1で得られたチタン酸リチウム（試料E）のX線回折図形である。

【図7】比較例1で得られたチタン酸リチウム（試料I）の粒子形状を示す電子顕微鏡写真である。

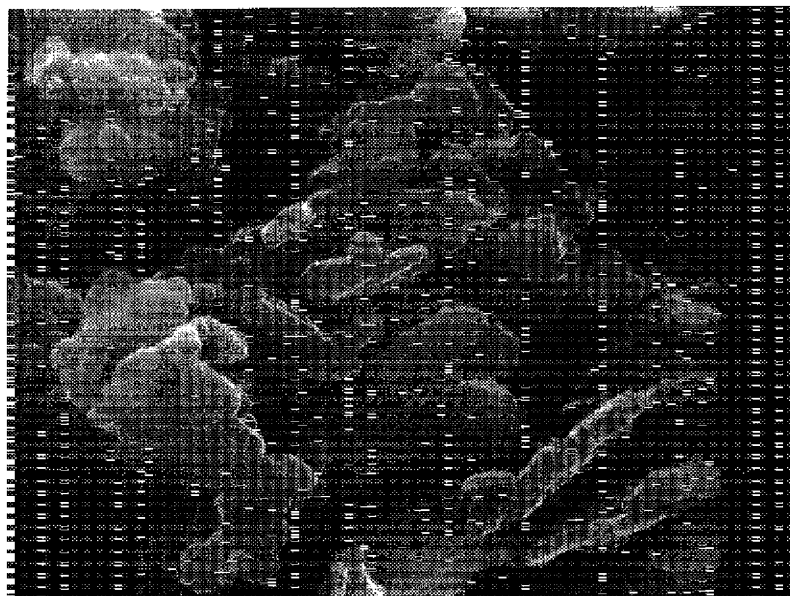
【図8】比較例1で得られたチタン酸リチウム（試料I）のX線回折図形である。

【図1】



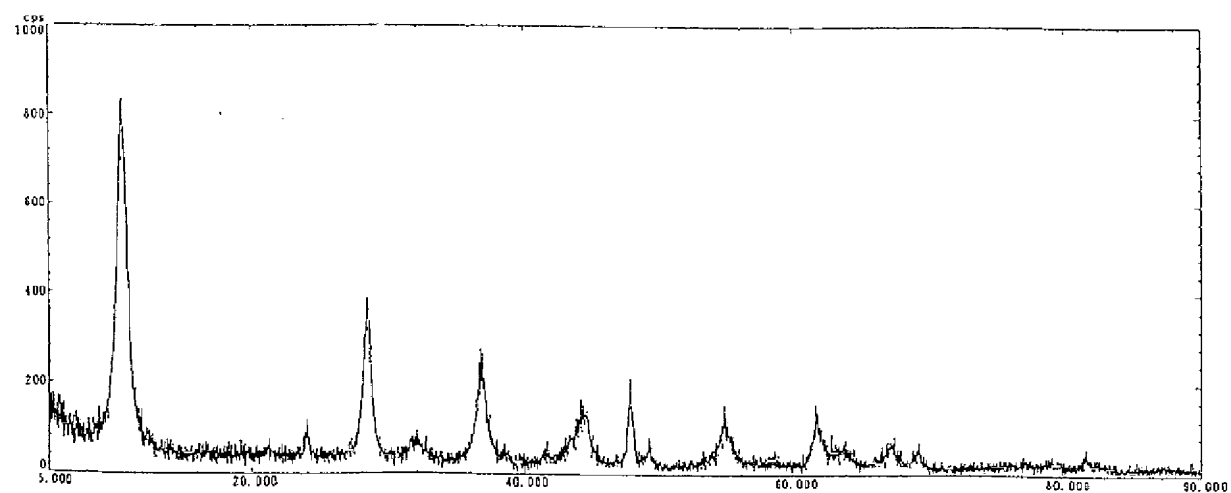
図面代用写真

【図3】

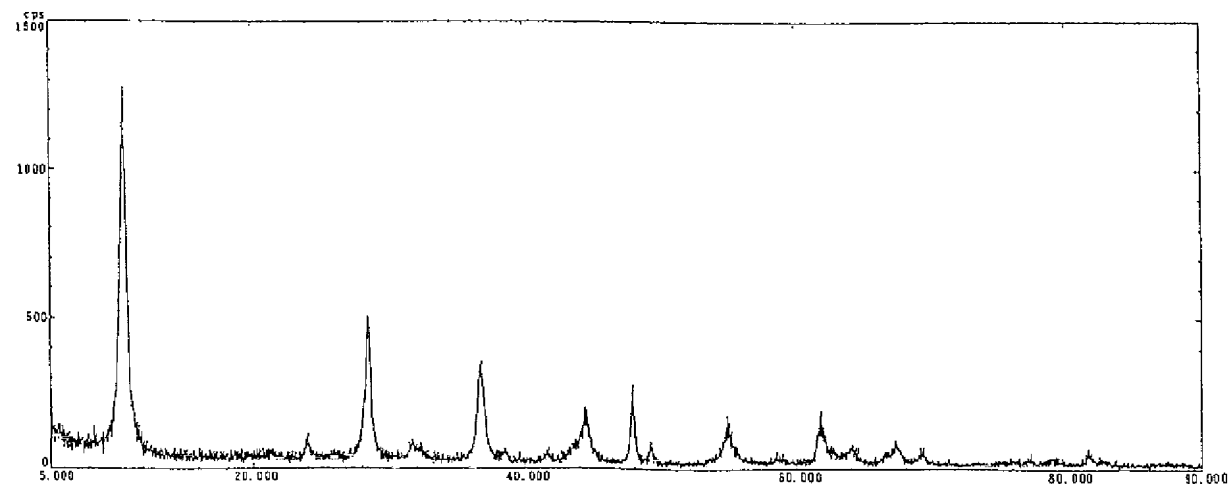


図面代用写真

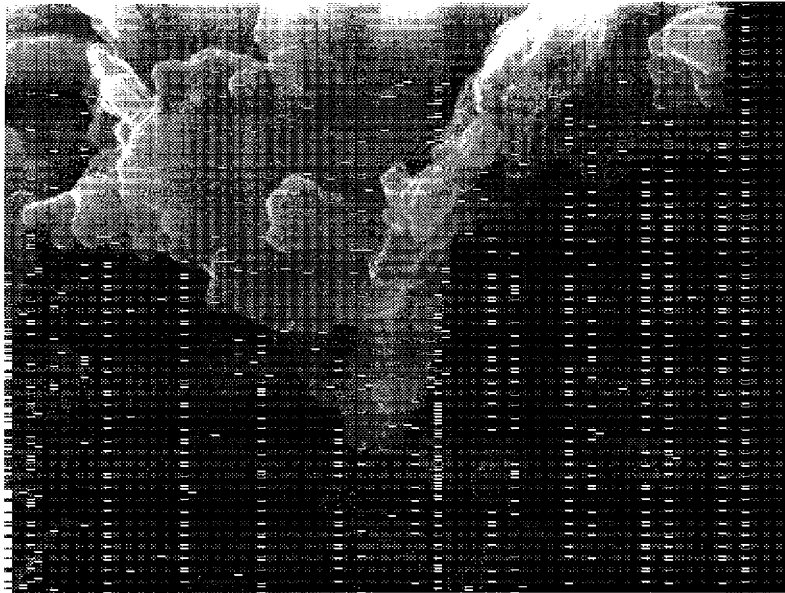
【図2】



【図4】

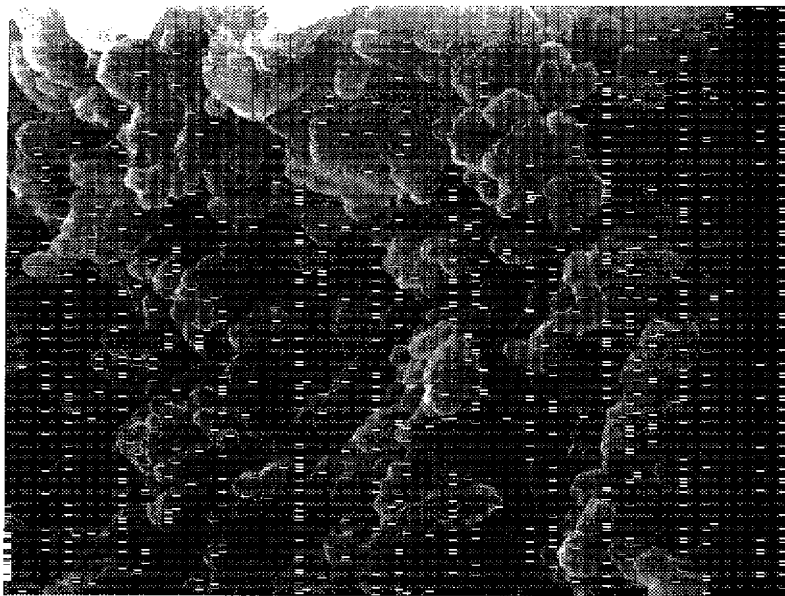


【図5】



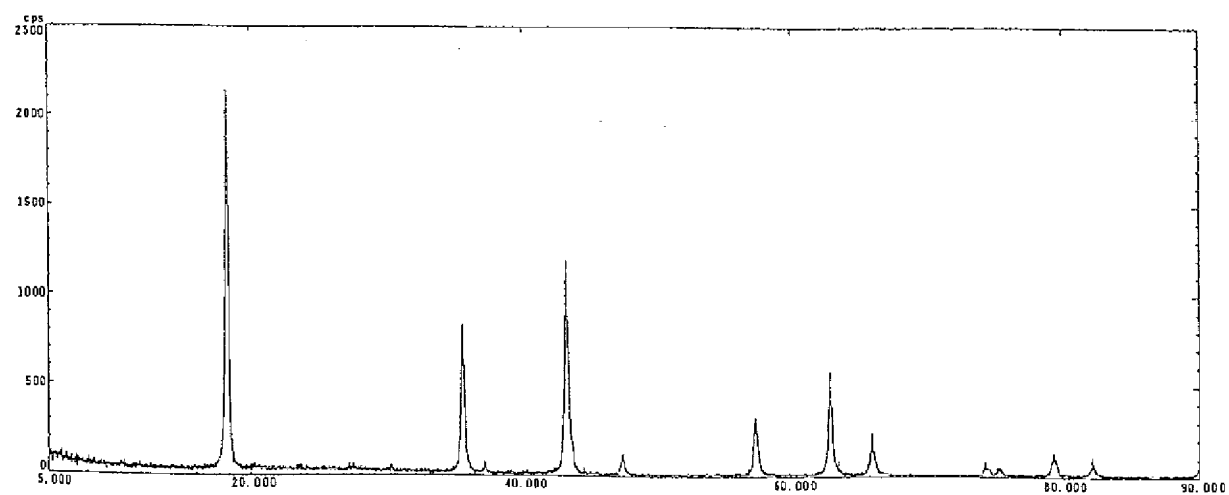
図面代用写真

【図7】



図面代用写真

【図6】



【図8】

